

## Mn( )催化臭氧氧化去除水中邻苯二甲酸二甲酯的研究

施银桃<sup>1</sup>, 李海燕<sup>1</sup>, 曾庆福<sup>1</sup>, 陆晓华<sup>2</sup>

(1 武汉科技学院 环境科学研究所, 湖北 武汉 430073;

2 华中科技大学 环境科学与工程学院, 湖北 武汉 430073)

摘 要: 进行 Mn( )催化臭氧氧化去除水中邻苯二甲酸二甲酯的研究。分析催化剂用量, 溶液 pH 值对邻苯二甲酸二甲酯降解效果的影响, 结果表明采用 Mn( )催化臭氧氧化邻苯二甲酸二甲酯是可行的。

关键词: 臭氧氧化; 邻苯二甲酸二甲酯; 锰催化剂

中图分类号: X131.2

文献标识码: A

文章编号: 1009—5160 (2002) 01—0039—04

邻苯二甲酸酯类化合物是一类重要的污染物, 该类物质易于生物富集, 不易生物降解<sup>[1~3]</sup>, 已被确认为环境激素中的一大类物质。传统的絮凝、氯化等法均不易去除该类化合物<sup>[4]</sup>, 而生物处理需要筛选高效专性或兼性的降解菌, 处理周期长<sup>[5]</sup>。采用臭氧可去除该类化合物, 但单纯臭氧处理往往消耗臭氧量较大, 因此各种臭氧的高级氧化过程逐步受到人们的重视, 该高级氧化过程主要包括超声波-臭氧、紫外辐射-臭氧、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-臭氧联合作用等, 但这些方法均存在或者成本较高或者不易操作等问题。因此本课题采用 Mn(II)作为臭氧氧化的催化剂, 对邻苯二甲酸酯类化合物的降解进行了研究, 考察了催化剂 Mn(II)用量, 溶液初始 pH 对臭氧氧化的影响。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器及药品

UV1100 紫外可见分光光度计、CHYF-12A 型臭氧发生器、PHS-25 精密酸度计、所用药品均为分析纯。

#### 1.2 试验装置

臭氧通过一个玻璃扩散器以分散小气泡形式进入装有 1000 ml 水样的 3000 ml 石英反应器中进行反应, 过剩的臭氧被引入装有碘化钾的玻璃瓶吸收, 通过控制氧气流量来控制产生的臭氧量。

实验装置如图 1 所示:

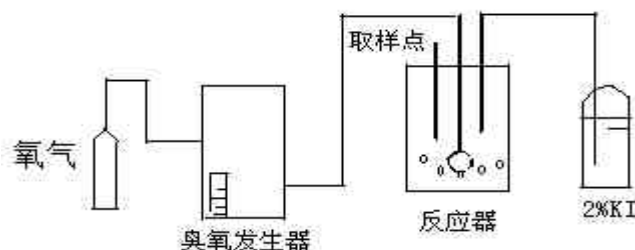


图 1 臭氧氧化反应装置简图

#### 1.3 试验方法

1.3.1 Mn(II)溶液制备: 溶解 MnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O 于蒸馏水中配成浓度为 1g/l 的母液, 试验时再根据需要稀释成一系列浓度, 改变 Mn(II)浓度 (0、0.05、0.1、0.5 mg/l) 作 Mn(II)催化臭氧氧化实验;

1.3.2 pH 值的调节: 用 0.1N NaOH 和 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 调节不同的初始 pH 值(3.11、5.79、6.83);

1.3.3 试验条件: DMP 溶液初始浓度约为 10 mg/l, 反应溶液体积为 1000 ml, 反应温度: 27℃, 臭氧进气量 3.5 g/h, 在不同的时间取样分析 UV 吸收、COD<sub>Mn</sub> 及 pH 变化情况。

#### 1.4 测试条件

采用逐步稀释法配制一系列已知浓度的邻苯二甲酸二甲酯标准样品, 用 UV1100 紫外可见分光光度计采用标准对照法测定处理前后样品的浓度, 以 pH<sub>0</sub> 表示溶液初始 pH 值, C<sub>0</sub> 表示 DMP 的初始浓度, C<sub>t</sub> 表示经反应时间 t(min)后的 DMP 浓度, 以 (C<sub>0</sub>-C<sub>t</sub>)/C<sub>0</sub> 对 t 作图可得出在时间 t(min)下的 DMP 去除率, COD<sub>Mn</sub>

收稿日期: 2001-10-17

作者简介: 施银桃 (1975-), 女, 在读研究生, 研究方向: 废水处理。

基金项目: 教育部重点科技攻关项目 (教技司[2000]65 号)。

表示高锰酸盐指数。

- (1) UV 吸收: 190 ~ 400 nm 波长扫描, 定波长测量 200 nm, 230 nm, 276 nm, 石英比色皿为 1 cm;
- (2)  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  的测定: GB 11892—89 标准

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂用量对 DMP 去除的影响

改变  $\text{Mn(II)}$  浓度, 经反应 2 min 后取样分析, 结果如图 2 所示:

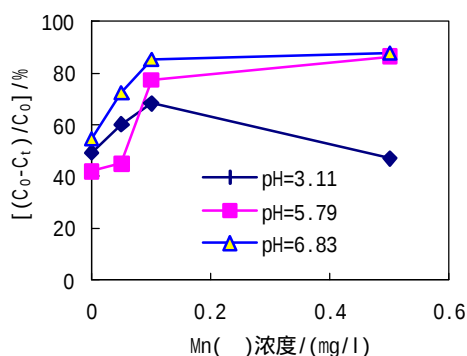


图 2  $\text{Mn(II)}$  用量对 DMP 去除率的影响

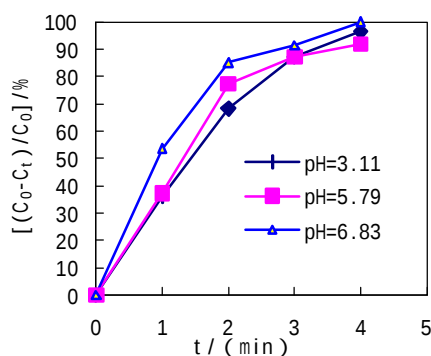


图 3 通臭氧时间对 DMP 去除率的影响

由图 2 可见: 随  $\text{Mn(II)}$  浓度的升高, 在相同时间内, DMP 去除率逐渐增大, 即  $\text{Mn(II)}$  的催化作用随催化剂浓度的升高而提高, 但当  $\text{Mn(II)}$  浓度大于 0.1 mg/l 后, DMP 去除率在初始 pH 值为 5.79 和 6.83 条件下增大并不明显, 在初始 pH 值为 3.11 条件下反而下降, 因此, 总体上,  $\text{Mn(II)}$  浓度为 0.1 mg/l 效果较好。根据文献[6]:  $\text{Mn(II)}$  催化臭氧氧化反应以自由基反应为主。 $\text{Mn(II)}$  催化臭氧氧化可能遵循一个两阶段过程, 在开始阶段, 形成水合锰氧化物, 在第二阶段,  $\text{Mn(IV)}$  催化臭氧降解并且产生  $\text{OH}^\cdot$ 。 $\text{Mn(II)}$  和起作用的氧化锰之间催化性能的不同可能是由于臭氧氧化过程中形成的氧化锰的表面活性与  $\text{Mn(II)}$  不同引起的, 由  $\text{Mn(II)}$  氧化形成的氧化锰具有更高的活性, 另一个原因可能是因为总表面积不同<sup>[6]</sup>。

### 2.2 通臭氧时间对 DMP 去除的影响

当  $\text{Mn(II)}$  浓度为 0.1 mg/l 时, 通臭氧时间对 DMP 臭氧氧化的影响如图 3 所示, 由图 3 可见: 随通臭氧时间的增大, DMP 去除率逐渐增大, 在相同时间内, 随 pH 值升高, DMP 去除率逐渐增大。

### 2.3 反应过程中 pH 值的变化

当  $\text{Mn(II)}$  浓度为 0.1 mg/l 时, 测试溶液处理前后的 pH 值, 结果如图 4 所示:

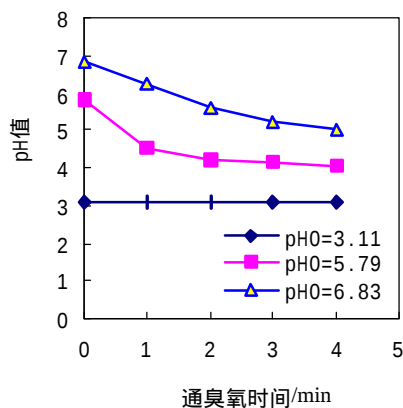


图 4 反应过程中 pH 值随时间的变化

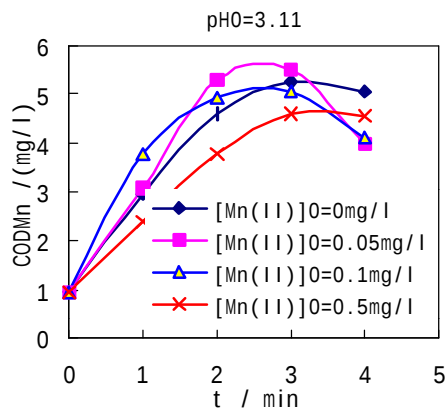


图 5  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  随时间变化情况 (pH=3.11)

由图 4 可见: 在较强酸性条件下 ( $\text{pH}=3.11$ ), 臭氧氧化后, pH 值几乎不变, 在弱酸性条件下 ( $\text{pH}=5.79$

和  $\text{pH}=6.83$ ), 臭氧化后,  $\text{pH}$  值均有不同程度下降, 且  $\text{pH}$  值下降速率随处理时间的延长而减缓, 说明反应初始阶段有酸性物质产生。

#### 2.4 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 的变化

在初始  $\text{pH}$  值分别为 3.11、5.79、6.83 下通臭氧化后  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  随通臭氧时间变化情况如图 5、图 6、图 7 所示:

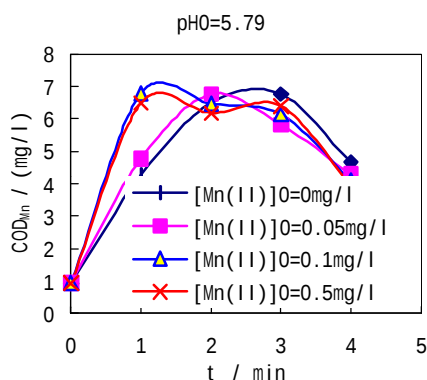


图 6  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  随时间变化情况 ( $\text{pH}=5.79$ )

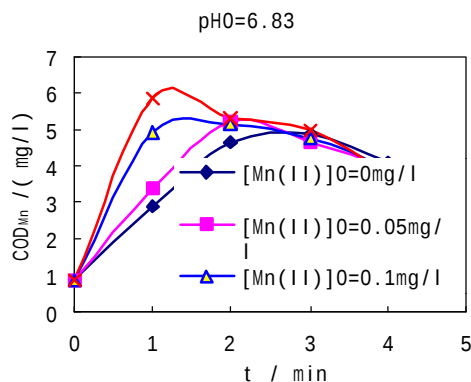


图 7  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  随时间变化情况 ( $\text{pH}=6.83$ )

由图可见: 在此过程中,  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  均先升高后降低, 原因: 臭氧在低剂量下, 氧化并没有彻底进行, 即臭氧并没有将有机物都氧化成二氧化碳和水, 而是生成了一些小分子易降解的中间产物, 这些小分子易于降解, 故  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  增高, 当臭氧量增高到一定程度后, 会将氧化的中间产物进一步氧化为二氧化碳和水, 故  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  最终会降低。

在此三种  $\text{pH}$  值条件下, 当反应体系中未加  $\text{Mn(II)}$  时, 反应均需 3min 后  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  才下降; 当  $\text{Mn(II)}$  浓度为 0.1mg/l, 溶液初始  $\text{pH}$  值为 5.79 和 6.83 时, 反应 1 min 后  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  下降, 溶液初始  $\text{pH}$  值为 3.11 时, 反应 2 min 后  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  下降。说明选择合适的  $\text{Mn(II)}$  浓度和反应溶液的初始  $\text{pH}$  值, 可加速反应的进行。

#### 2.5 UV 图谱分析

初始  $\text{pH}=6.83$ , 单独臭氧和 0.1mg/l  $\text{Mn(II)}$  催化臭氧化下原样及处理后水样的 UV 图谱如图 8 所示:

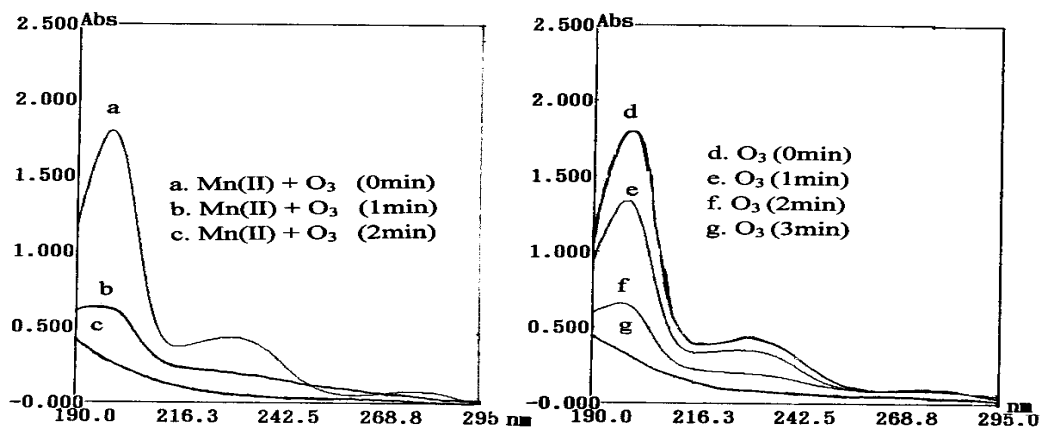


图 8 单独臭氧和  $\text{Mn(II)}$  催化臭氧化前后 UV 图谱

从 UV 图谱可见, 原有机物有三个吸收峰, 分别为 200nm, 230nm, 276nm, 其中 230nm 对应苯环结构, 276nm 对应羰基和共轭羰基。在反应 1min 后,  $\text{Mn(II)}$  催化臭氧化 (b 曲线) 比单独臭氧化 (e 曲线) 紫外吸收曲线低得多; 在反应 2min 后,  $\text{Mn(II)}$  催化臭氧化 (c 曲线) 已无吸收峰, 表明此时邻苯二甲酸二甲酯已完全转变为其它物质, 而单独臭氧化 (f 曲线) 在 200nm 处仍有一吸收峰, 只有反应达 3min 后, 三种特征峰才完全消失, 因此  $\text{Mn(II)}$  可加速去除邻苯二甲酸二甲酯。

### 3 结论

- (1) Mn(II)可催化臭氧氧化 DMP, 催化剂用量为 0.1mg/l 较好;
- (2) 反应后溶液的 pH 值有不同程度的下降, 说明 DMP 的降解经历一个由酯到酸的分解过程;
- (3) 反应过程中  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  是不断变化的, 均是先升高后降低, 说明 DMP 经臭氧处理后先转化为小分子物质, 然后进一步矿化, Mn(II)可加速 DMP 的矿化;
- (4) 从应用前景看, 适当浓度的 Mn(II)催化可缩短降解反应时间和  $\text{O}_3$  量, 降低水处费用。

#### 参考文献:

- [1] 赵振华. 酞酸酯对人与环境潜在危害的研究概况[J]. 环境化学, 1991, 10 (3): 64~68.
- [2] G.L.Huang, H.W.Sun, Z.H.Song. Interactions between dibutyl phthalate and aquatic organisms[J]. Bull. Environ. Contam. Toxicol, 1999, (63): 759~765.
- [3] 李桂祥, 黄跃武. 水中六六六、DDT、酞酸酯类毛细管柱气相色谱分析法[J]. 环境监测管理与技术, 1993, 5 (3): 29~31.
- [4] M.Halmann. Photodegradation of di-n-butyl-ortho-phthalate in aqueous solutions[J]. Photochem. Photobiol. A: Chem, 1992, (66): 215~223.
- [5] 紫素芬, 曾锋. 不同菌源的微生物对邻苯二甲酸二辛酯生物降解性的比较[J]. 环境科学研究, 2000, 13(5): 10~13.
- [6] R.Gracia, J.L.Aragues, J.L.Ovelleivo. Mn(II)-catalysed ozonation of raw EBRO river water and ITS ozonation by-products[J]. Wat. Res., 1998, 32(1): 57~62.
- [7] Jun Ma, Nigel J.D.Graham. Degradation of atrazine by manganese-catalysed ozonation: Influence of humic substances[J]. Wat. Res., 1999, 33(3): 785~793.

## Study on the Degradation of Dimethyl Phthalate in Aqueous Solutions by Mn(II)-catalyzed Ozonation

SHI Yin-tao<sup>1</sup>, LI Hai-yan<sup>1</sup>, ZENG Qing-fu<sup>1</sup>, LU Xiao-hua<sup>2</sup>

(1 The Research Institute of Environmental Science, Wuhan Institute of Science and Technology, Wuhan Hubei 430073, China;

2 Institute of Environmental Science and Engineering, HuaZHong University of Science and Technology, Wuhan Hubei 430073, China)

**Abstract:** This paper studies the degradation of dimethyl phthalate in aqueous solutions by Mn(II)-catalyzed ozonation. And it also analyzes the effect of different initial pH values and Mn(II) concentrations on its degradation. By the experiment, it's showed that ozone oxidation dimethyl phthalate using Mn(II) as catalyst is feasible.

**Key words:** ozonation; dimethyl phthalate; Mn(II)-catalysed